

有機半導体材料および有機半導体素子

発明の背景発明の分野

本発明は、高い電荷移動特性を有する棒状低分子液晶性を含んでなる有機半導体材料および、その有機半導体材料を用いた有機半導体素子に関する。

背景技術

近年、有機半導体材料を用いた有機半導体素子についての研究が注目され、そのような有機半導体素子の各種デバイスへの応用が期待されている。そうしたデバイス応用として、例えば、有機半導体材料を機能層に利用した薄膜トランジスタ（有機TFTともいう）、発光素子、太陽電池等が挙げられる。

有機半導体素子が実用レベルで利用されるためには、高い電荷移動度を有することが必要である。そのため、高い電荷移動度を有する有機半導体材料の開発や電荷移動度を向上させるための研究がなされている（例えば、特開平10-312711号公報）。

しかしながら、従来においては必ずしも実用レベルの電荷移動度を発現するには至っておらず、電荷移動度のさらなる向上が要請されていた。

発明の概要

したがって、本発明においては、高い電荷移動特性を有する有機半導体材料および有機半導体素子を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、本発明による有機半導体材料は、L個の 6π 電子系芳香環、M個の 10π 電子系芳香環、N個の 14π 電子系芳香環（ただし、L、M、Nはそれぞれ0～4の整数を表わし、 $L+M+N=1\sim 4$ とする。）を含む骨格構造を有し、その骨格構造の両末端に液晶性を発現する末端構造を有する棒状低分子液晶性を含んでなる有機半導体材料であって、等方相の状態にある前記有機半導体材料を電極間距離 $9\mu\text{m}$ の対向基板間に挟持してインピーダンス測定

したとき、測定周波数 f が $100\text{ Hz} \leq f \leq 1\text{ MHz}$ の範囲でのインピーダンスの位相角 θ が、 $-80^\circ \leq \theta \leq -90^\circ$ である。

上記のようなインピーダンス測定で特定される有機半導体材料は、実用レベルの高い電荷移動度を有するため、有機半導体素子のデバイスに好適に応用することができる。

本発明の別の態様としての有機半導体素子は、上記の有機半導体材料からなる機能層を含んでなる有機半導体素子であって、前記機能層が、前記有機半導体材料が少なくともスメクチック相を呈する温度に加熱した後に冷却することにより形成されたものであり、その有機半導体材料の少なくとも一部が結晶相となっているものである。

また、別の態様として、本発明による有機半導体素子は、上記有機半導体材料からなる機能層を含んでなる有機半導体素子であって、前記機能層が、スメクチック相を呈する前記有機半導体材料からなるものである。

本発明の有機半導体材料からなる機能層を含んでなる有機半導体素子によれば、結晶相において $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の優れた電荷移動度を発現させることができ、また、液晶相において $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上という極めて高い電荷移動度を発現させることができる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1の有機半導体材料のインピーダンス特性の結果である。

図2は、実施例1の有機半導体材料の電荷移動特性の結果である。

発明の具体的説明

以下、本発明による有機半導体材料および有機半導体素子について説明する。

1. 有機半導体材料

本発明による有機半導体材料は、棒状の低分子液晶材料であり、その骨格構造（コア構造ともいう。）は、 L 個の 6π 電子系芳香環、 M 個の 10π 電子系芳香環、 N 個の 14π 電子系芳香環（ただし、 L 、 M 、 N はそれぞれ $0 \sim 4$ の整数を表わし、 $L + M + N = 1 \sim 4$ とする。）を含み、その骨格構造の両末端に液晶性

を発現する末端構造（ターミナルグループともいう。）を有するものである。

骨格構造を構成する 6π 電子系芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トロポロン環等を挙げることができ、 10π 電子系芳香環としては、例えば、ナフタレン環、アズレン環、ベンゾフラン環、インドール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環等を挙げることができ、 14π 電子系芳香環としては、例えば、フェナントレン環、アントラセン環等を挙げることができる。こうした骨格構造を有する化合物として、特開平 10-312711 号公報に開示されたものを用いることができる。

末端構造の具体例としては、上述した剛直な骨格構造の片末端に、H（水素原子）、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等のいずれかを有し、もう一端に、置換若しくは無置換アルキル基、または、置換若しくは無置換アルキルチオ基、または、置換若しくは無置換アルコキシ基、または、置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、または、置換若しくは無置換アルキルカルボニル基を有するものが挙げられる。これら置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、アリール基、アシル基等が挙げられる。

また、上記骨格構造の両末端に、置換若しくは無置換アルキル基、または、置換若しくは無置換アルキルチオ基、または、置換若しくは無置換アルコキシ基、または、置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、または、置換若しくは無置換アルキルカルボニル基を有するものが挙げられる。これら置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、アリール基、アシル基等が挙げられる。

本発明による有機半導体材料は、上記の骨格構造と末端構造とからなる有機半導体材料のうち等方相の状態にあるものを、電極間距離 $9\mu\text{m}$ の対向基板間に挟持してインピーダンス測定したとき、測定周波数 f が $100\text{Hz} \leq f \leq 1\text{MHz}$ の範囲でのインピーダンスの位相角 θ が、 $-80^\circ \leq \theta \leq -90^\circ$ となるインピ

ーダンス特性を有するものである。

上記インピーダンス特性を有する有機半導体材料は、不純物（特にイオン伝導に寄与する不純物）を有機半導体材料中から取り除くための精製を繰り返し行うことにより得ることができる。精製は、精製に供される有機半導体材料の再結晶、昇華、蒸留、帯熔融、カラムクロマトグラフィー等により行われるが、特に再結晶においては有機半導体材料の構造（骨格構造および末端構造）に応じて、再結晶の繰り返し回数、使用する溶媒、その他の付加工程などが任意に選択され、より最適な精製手段が選択される。

インピーダンス特性は、精製された有機半導体材料を用いて以下の測定条件により評価することができる。

インピーダンス測定は、等方相の状態にある有機半導体材料を用いて実施する。等方相の状態においては、イオン伝導性の不純物の挙動が顕著に現れやすいからである。インピーダンス特性の測定は、一般的な市販の装置で測定することができるが、その一例としては、測定機器としてインピーダンス／ゲイン－フェイズアナライザ S I - 1 2 6 0（ソーラトロン社製）を用い、温度調節機器としてホットステージ F P 8 2 H T / コントローラ F P 8 0 H T（メトラー社製）を用いることができる。また、測定セルとして $10 \times 5 \text{ mm}^2$ の I T O 電極を配したガラス基板からなる対向電極セルを用いることができる。対抗電極は熱硬化型接着剤を用いて対向基板間を貼り合わせるにより形成できるが、その際、熱硬化型接着剤にシリカビーズを混練することにより、 $9 \mu\text{m}$ の電極間距離（セルギャップ）を調整できる。本発明においては、 $9 \mu\text{m}$ の電極間距離（セルギャップ）での測定値を基準に評価するものである。測定条件の一例を示す。

- ・印加 A C 電圧： 1 V
- ・バイアス D C 電圧： 印加無し
- ・周波数範囲： 0.1 ~ 1 M H z、
- ・試料温度： ホットステージを用いて有機半導体材料が等方相を呈する温度に保持

本発明による有機半導体材料は、こうしたインピーダンス測定において、測定周波数 f が $100 \text{ H z} \leq f \leq 1 \text{ M H z}$ の範囲でのインピーダンスの位相角 θ が-

$80^{\circ} \leq \theta \leq -90^{\circ}$ となることに特徴がある。

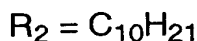
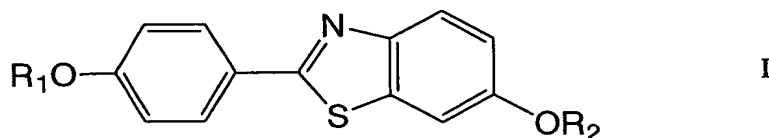
上記周波数範囲内でのインピーダンスの位相角 θ が $-80^{\circ} \leq \theta \leq -90^{\circ}$ となる有機半導体材料にあっては、優れた電荷移動特性を示す。その理由は、上記インピーダンス特性を有する有機半導体材料は、精製によりイオン伝導性の不純物が低減されているため、それらイオン導電性不純物により電荷輸送が阻害されることがなく、その結果、電荷（正孔及び／又は電子）の移動度が向上するからである。

位相角 θ が -80° 未満では、精製によりイオン伝導性不純物が十分に低減されていないため、イオン導電性不純物により電荷輸送が阻害される。その結果、TOF (Time-of-Flight) 法により測定される過渡光電流の分散性が強くなり、十分な電荷（正孔及び／又は電子）移動度を示すことができない。

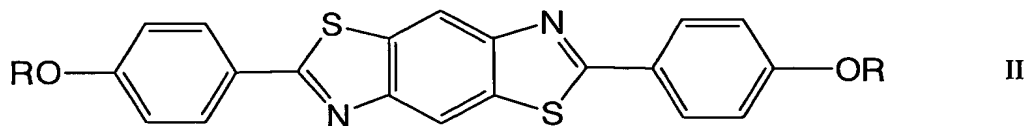
電荷移動度は、従来公知の方法、すなわち、ITO電極を配した対向基板からなるセルに、有機半導体材料を注入し、TOF法（過渡光電流測定法）により測定することができる。

なお、本発明による有機半導体材料は、結晶的な性質と液晶的な性質とを兼ね備えたスメクチック（以下、Smともいう）液晶相材料であり流動性があるため、印刷やコーティング等の手段により容易に塗布形成することができるという利点もある。また、このような有機半導体材料は、自己組織化により自発的に分子性配向し易く、結晶のような配向性を持つという特徴がある。

本発明による有機半導体材料の一例としては、例えば下記化合物I、IIを挙げることができる。



上記の有機半導体材料は、後述の有機半導体素子の機能層を棒状低分子液晶材料の結晶相により構成することができ、本発明において、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電荷移動度を有することが見出された。



上記の有機半導体材料は、後述の有機半導体素子の機能層を棒状低分子液晶材料の高次スメクチック相により構成することができ、本発明において、 $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上という極めて高い電荷移動度を有することが見出された。

2. 有機半導体素子

本発明による有機半導体素子は、上記の有機半導体材料からなる機能層を含んでなるものである。その機能層は、有機半導体材料の種類によって、結晶相とすることができるものと、液晶相のままのものに分類することができる。

結晶相とすることができる有機半導体材料においては、前記有機半導体材料が少なくともスメクチック相を呈する温度に加熱した後に冷却することにより、その少なくとも一部、好ましくは全部が結晶相を有する機能層を形成することができる。このとき、スメクチック相を呈する温度は $40 \sim 350^\circ\text{C}$ であり、結晶相になる温度は $40 \sim 300^\circ\text{C}$ である。このようにして得られた機能層が結晶相を有しているか否かは、偏光顕微鏡で観察したテクスチャーを液晶状態のテクスチャーと比較することにより判定できる。

機能層は、棒状低分子液晶性である本発明の有機半導体材料を配向させることにより形成し得る。有機半導体材料を、ポリイミド系材料からなる液晶配向層上に積層したり、微少な凹凸を表面に有する硬化性樹脂からなる液晶配向層上に積層することにより、有機半導体材料を配向させることができる。

上記有機半導体材料は、液晶状態を維持し得る温度以上において流動性を有す

ることから、その状態で塗布することができる。こうした方法によれば、優れた電荷移動特性を有する大面積の機能層を極めて容易に形成することができる。このときの塗布方法としては、各種の塗布方法および印刷方法を適用できる。

実 施 例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

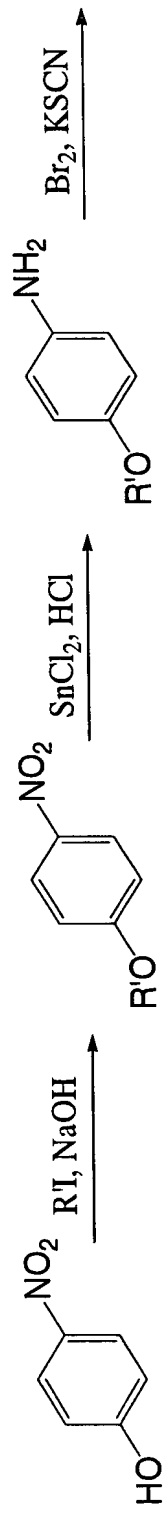
実施例 1

有機半導体材料として、フェニルベンゾチアゾール誘導体 (2-(4'-hexyloxyphenyl)-6-decyloxy-benzothiazole ; 以下、6 O-P B T-O 1 0 と略すことがある。) を以下の合成スキーム 1 に示した手順により合成した。

まず、p-nitrophenol 1 (13.4 g、96 mmol)、n-decyl iodide (25 g、93 mmol) を DMF (100 ml) に溶解し、炭酸カリウム (12.9 g) を加えて 100°C で約 2 時間攪拌した。TLC で原料の消失を確認した後、室温で放冷した。氷浴中で水と食塩を加え析出した固体を濾過により取り出し、淡黄色液体である 4-decyloxynitrobenzene 2 (28.28 g、110%) を得た。

次に、得られた 4-decyloxynitrobenzene 2 (28.3 g、101 mmol) にエタノール (100 ml) と濃塩酸 (5 ml) とを加えた溶液を氷浴で冷却し、これに塩化すず (II) 二水和物の塩酸溶液 (101.3 g、450 mmol / HCl 50 ml) を加えた。これを室温にて約 2 時間攪拌した後、60°C で約 30 分加熱攪拌した。反応終了後、析出物を濾過し、濾過後の析出物に 3 N の水酸化ナトリウム水溶液を加えてエーテルで抽出した。ろ液を濃縮した後、3 N の水酸化ナトリウム水溶液を加えてエーテルで抽出した。この抽出液を水洗した後、硫酸ナトリウムで乾燥、濃縮し、赤橙色液体である 4-decyloxyaniline 3 (23.4 g、92.7%) を得た。

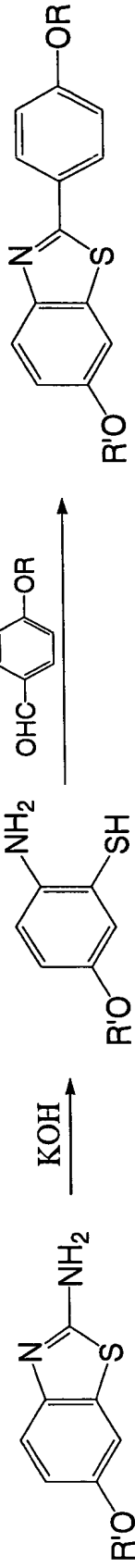
Synthesis Scheme 1



1

2

3



4

5

6

次に、得られた4-decyloxyaniline 3 (23.4 g、93.7 mmol) に酢酸 (100 ml) を加え、次いで、チオシアン酸カリウム (23.5 g、242 mmol) を加えた。この溶液を氷浴で十分冷却した後、臭素の酢酸溶液 (5.8 ml / 50 ml) を約3時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で約2時間攪拌した。その後、水 (200 ml) を加え、約30分還流し、熱時濾過した。濾液がアルカリ性になるまでアンモニア水を加え、さらに飽和食塩水を加えて、析出した固体を濾過し、淡紫色固体である2-amino-6-decyloxybenzothiazole 4 (14.22 g、49.5%) を得た。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane:AcOEt = 1 : 2) で行った。

次に、得られた2-amino-6-decyloxybenzothiazole 4 (3.98 g、12.9 mmol) に、水酸化カリウム (14.0 g、250 mmol) と水 (14 ml) を加え、150~180℃で約3時間加熱攪拌を行った。TLCで原料消失を確認した後、反応溶液を6N塩酸水溶液にて中性にし、析出した黄色固体を塩化メチレンで抽出して2-amino-4-decyloxythiophenol 5 (3.61 g、98.8%) を得た。

次に、得られた2-amino-4-decyloxythiophenol 5 (3.61 g、12.8 mmol) に、4-hexyloxy-benzaldehyde (2.7 g、13.1 mmol) のDMSO溶液を加え、アルゴン気流中、150℃で約2時間加熱攪拌を行った。反応終了後、水と塩化ナトリウムを加え、析出物をろ過、乾燥した。得られた固体物質をエタノールで再結晶化した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane:CH₂Cl₂ = 1:2) により白色固体である2-(4'-hexyloxyphenyl)-6-decyloxy-benzothiazole 6 (以下、6O-PBT-O10という。1.2 g、20.0%) を得た。

得られた6O-PBT-O10を、操作1(a)、操作2、操作1(b)、操作3、操作1(c)の順に操作して精製した。以下、操作1~3について説明する。

(1) 操作1

得られた6O-PBT-O10を塩化メチレンに溶解し、ガラスフィルターで不純物を除去した後、アルゴン気流中で電子工業用アセトンで再結晶化させた。なお、操作1に付された(a)、(b)、(c)は、再結晶化が3段階で行われ

たことを示している。

(2) 操作 2

6 O - P B T - O 1 0 を T H F に溶解し、活性炭を加え 5 0 ° C で約 3 0 分加熱攪拌した後、活性炭を濾別し、ロータリーエバポレーターを用いて T H F を留去した。

(3) 操作 3

6 O - P B T - O 1 0 を、塩化メチレン／ヘキサン混合溶媒（塩化メチレン：ヘキサン＝2：1）に溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。

このような操作により精製された有機半導体材料のインピーダンス特性を測定した。インピーダンス測定は、インピーダンス／ゲイン－フェイズアナライザ S I - 1 2 6 0 （ソーラトロン社製）とホットステージ F P 8 2 H T ／コントローラ F P 8 0 H T （メトラー社製）とを使用した。また、 $10 \times 5 \text{ mm}^2$ の I T O 電極を配したガラス基板からなる対向電極セルを用いた。セルギャップは $9 \mu\text{m}$ とし、セル内に有機半導体材料を注入し、 120°C に保持して等方相としその状態で測定した。測定条件は以下の通りであった。

印加 A C 電圧： 1 V

バイアス D C 電圧： 印加無し

周波数範囲： 0 . 1 ～ 1 M H z

試料温度： 約 120°C

図 1 は、実施例 1 の有機半導体材料のインピーダンス特性の結果である。図 1 において、「精製前」とは、操作 1（a）の終了後の測定結果であり、「精製途中」とは、操作 1（b）の終了後の測定結果であり、「精製後」とは、操作 1（c）の終了後の測定結果である。精製後の実施例 1 の有機半導体材料は、測定周波数 f が $100 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$ の範囲で、インピーダンスの位相角 θ が $-80^\circ \leq \theta \leq -90^\circ$ の範囲内になっていることが判明した。

こうしたインピーダンス特性を有する有機半導体材料（6 O - P B T - O 1 0）の電荷移動度測定を、T O F 法（過渡光電流測定法）により測定した。電荷移動度測定は、波長 337 nm の N_2 パルスレーザーにより試料を励起する方法を用いた。有機半導体材料を I T O 対向電極セル（セルギャップ： $9 \mu\text{m}$ 、電極

サイズ10 mm×5 mm) に注入し、その後25℃に冷却し、結晶相の状態にした。図2は、実施例1の有機半導体材料の電荷移動特性の結果を示したものである。精製された実施例1の有機半導体材料は、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電荷移動度を有することが確認できた。

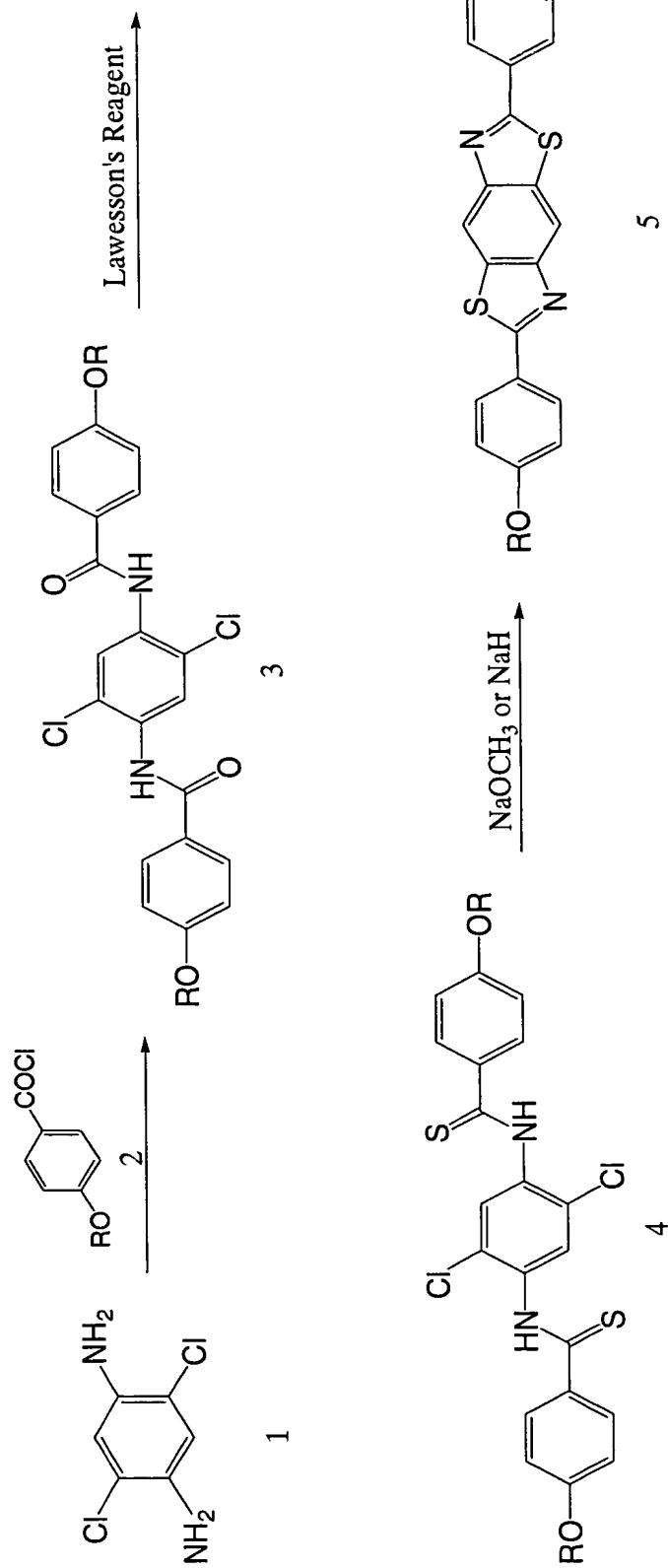
実施例2

有機半導体材料として、ビスベンゾチアゾール誘導体 (2,6-Di(4-hexadecyloxyphenyl)benzo[1,2d:4,5-d']bisthiazole、以下、16O-PBBTP-O16と略すことがある。) を、下記合成スキーム2に示される手順により合成した。

まず、2,5-dichloro-1,4-phenylenediamine 1 (2.0 g、11.3 mmol)、triethyl amine (2.52 g、24.9 mmol) およびトルエン (100 ml) からなる溶液に、4-hexadecyloxy-benzoyl chloride 2 (9.5 g、24.9 mmol) およびトルエン (100 ml) からなる溶液を室温にて滴下し、約1時間攪拌を行い、次いで約2時間加熱還流を行った。反応終了後、溶媒であるトルエンを殆ど留去してエタノールを加え、析出した白茶色粉末を濾過して、エタノールにより洗浄、乾燥させた。その後、得られた白色粉末をDMFにより再結晶化し、目的物である1,4-bis(4-hexadecyloxy phenyl) benzoylamino -2,5-dichloro-benzene 3を得た (収率91.7%)。

次に、得られた1,4-bis(4-hexadecyloxy phenyl)benzoylamino -2,5-dichloro-benzene 3 (4.0 g、4.6 mmol) に、ローソン試薬 (2.2 g、5.5 mmol) とクロロベンゼン (20 ml) とを加え、約4時間加熱還流し、反応終了後、析出した黄色粉末を濾過して、エタノールにより洗浄、乾燥させた。その後、得られた黄色粉末をDMFにより再結晶化し、目的物である1,4-bis(4-hexadecyloxy phenyl)thiobenzoylamino -2,5-dichloro-benzene 4を得た (収率90.2%)。

Synthesis Scheme 2



次に、得られた1,4-bis(4-hexadecyloxy phenyl)thiobenzoylamino-2,5-dichloro-benzene 4 (3.5 g、3.9 mmol)に、sodium methoxide (442 mg、8.2 mmol)とN-methyl-2-pyrrolidone (20 ml)とを加え、150℃にて約2時間、更に200℃にて約1時間加熱攪拌を行った。反応終了後、水を加えて析出した黄色粉末を濾過し、二硫化炭素とエタノールとにより洗浄、乾燥させた。その後、得られた白色粉末をN-methyl-2-pyrrolidoneにより再結晶化し、目的物である2,6-Di(4-hexadecyloxyphenyl)benzo[1,2d:4,5-d']bisthiazole 5 (16O-PBBTP-O16)を得た(収率95.5%)。

このようにして得られた16O-PBBTP-O16を精製した。精製は、アルゴン気流中で、蒸留したN-methyl-2-pyrrolidoneにて5回再結晶させることにより行った。

精製後の16O-PBBTP-O16について、インピーダンス特性と電荷移動特性を実施例1と同様の方法で測定した。

その結果、実施例2の有機半導体材料においては、測定周波数 f が $100\text{ Hz} \leq f \leq 1\text{ MHz}$ の範囲で、インピーダンスの位相角 θ が $-80^\circ \leq \theta \leq -90^\circ$ の範囲内であり、 $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電荷移動度が観察された。

このときの電荷移動度は、150℃で測定された高次のSm相での結果である。

請 求 の 範 囲

1. L個の 6π 電子系芳香環、M個の 10π 電子系芳香環、N個の 14π 電子系芳香環（ただし、L、M、Nはそれぞれ0～4の整数を表わし、 $L+M+N=1\sim 4$ とする。）を含む骨格構造を有し、その骨格構造の両末端に液晶性を発現する末端構造を有する棒状低分子液晶性を含んでなる有機半導体材料であって、

等方相の状態にある前記有機半導体材料を電極間距離 $9\mu\text{m}$ の対向基板間に挟持してインピーダンス測定したとき、測定周波数 f が $100\text{Hz}\leq f\leq 1\text{MHz}$ の範囲でのインピーダンスの位相角 θ が、 $-80^\circ\leq\theta\leq-90^\circ$ である、有機半導体材料。

2. 請求項1に記載の有機半導体材料からなる機能層を含んでなる有機半導体素子であって、前記機能層が、前記有機半導体材料が少なくともスメクチック相を呈する温度に加熱した後に冷却することにより形成されたものであり、その有機半導体材料の少なくとも一部が結晶相となっている、有機半導体素子。

3. 請求項1に記載の有機半導体材料からなる機能層を含んでなる有機半導体素子であって、前記機能層が、スメクチック相を呈する前記有機半導体材料からなる、有機半導体素子。

要 約 書

高い電荷移動特性を有する有機半導体材料および有機半導体素子を提供する。L個の 6π 電子系芳香環、M個の 10π 電子系芳香環、N個の 14π 電子系芳香環（ただし、L、M、Nはそれぞれ0～4の整数を表わし、 $L+M+N=1\sim 4$ とする。）を含む骨格構造を有し、その骨格構造の両末端に液晶性を発現する末端構造を有する棒状低分子液晶性を含んでなる有機半導体材料であって、等方相の状態にある前記有機半導体材料を電極間距離 $9\mu\text{m}$ の対向基板間に挟持してインピーダンス測定したとき、測定周波数 f が $100\text{Hz}\leq f\leq 1\text{MHz}$ の範囲でのインピーダンスの位相角 θ が、 $-80^\circ\leq\theta\leq-90^\circ$ である有機半導体材料とする。